

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ С РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов, С.С. Богданов,
Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568

Аннотация: В данной работе исследуются закономерности структурообразования на примере биметаллических наночастиц $Au-Ag$, $Ti-Al$, $Ti-V$. Данные биметаллические наночастицы обладают различным размерным несоответствием и различной температурой кристаллизации. Проведены серии молекулярно-динамических экспериментов, по результатам которых проанализированы конечные конфигурации с наименьшей энергией и получены концентрационные зависимости энергии смешения. Анализ концентрационных зависимостей энергии смешения позволяет прогнозировать составы и размеры биметаллических наночастиц, которые могут проявлять нестабильность, как например для биметаллических наночастиц $Ti-V$. Асимметричность отдельных концентрационных зависимостей энергии смешения свидетельствуют о специфических структурных превращениях, характерных именно для данного состава и размера. Установлено, что для биметаллических наночастиц $Au-Ag$, $Ti-Al$ характерна структурная сегрегация, и она активно проявляется при малых концентрациях более легкоплавкого компонента. Конкурирующими фазами в данном случае выступают ГЦК и ГПУ фазы. Кроме того, для средних из рассматриваемых в статье размеров исследована зависимость температуры кристаллизации от состава биметаллических наночастиц.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, биметаллические наночастицы, структурообразование, температура кристаллизации, энергия смешения, стабильность.

1. Введение

В настоящее время проблема прогнозирования стабильной пространственной структуры металлических кластеров, в том числе биметаллических наносплавов является актуальной задачей, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. При этом с развитием компьютерной техники открываются все большие возможности для компьютерного моделирования не только свойств наночастиц, но и технологических процессов их получения, а также имитации условий эксплуатации наноразмерных рабочих элементов и наноструктурированных материалов. Биметаллические частицы при определенных условиях можно рассматривать и как предельный случай монометаллических наночастиц, легированных малыми добавками другого металла. Они являются перспективными технологическими материалами, поскольку позволяют «наследовать» определенные физико-химические

характеристики исходных металлов. Комплексный подход, сочетающий экспериментальные методы синтеза, а также применение компьютерных экспериментов могут более точно прогнозировать размерные и температурные интервалы, в которых наноструктурированные материалы стабильны и обладают требуемым набором физических характеристик.

Наши предыдущие результаты [1-3] и результаты других авторов [4, 5] позволили установить некоторые закономерности структурообразования, в частности для начальных конфигураций ядро-оболочка или для равномерного распределения компонентов. Интерес также представляют закономерности и механизмы поверхностной [6] и структурной сегрегации [7, 8] (т.е. разделение атомов по локальной структуре внутри наночастицы) на нанометровых масштабах. Для анализа свойств бинарных наносплавов целесообразно использовать фазовые диаграммы, поскольку они могут служить важным руководством для настройки определенных свойств, в частности термодинамических, для достижения стабильности наносплавов [5].

В [9] отмечается несколько факторов, определяющих поверхностную сегрегацию в бинарных металлических наносплавах. На наш взгляд главными критериями будут являться следующие:

- особенности потенциала межатомного взаимодействия и в частности соотношения между значениями «прямых» и «перекрёстных» межатомных связей;
- соотношения атомных размеров компонентов и их поверхностная энергия.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации на примере следующих систем: $Au - Ag, Ti - Al, Ti - V$.

В данном случае, например, система $Au - Ag$ интересна тем, что она практически идеально отвечает случаю отсутствия размерного несоответствия атомов. В то же время согласно данным компьютерного моделирования [1] тернарный наносплав, образованный из Ti, Al, V , может проявлять структурную сегрегацию, экспериментально предсказанную в [10].

Существуют двойные металлические системы, равновесная смешиваемость которых в объемных кристаллах очень ограничена. При этом в наноразмерном диапазоне такие системы могут демонстрировать большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных. И наоборот, например, для макроскопической системы $Ag - Cu$ в широком диапазоне составов вплоть до температуры плавления характерно фазовое разделение. При этом в работе [8]

установлена устойчивая размерная зависимость температуры, при которой возможно разделение фаз. Такого рода наноразмерные эффекты могут быть обусловлены существованием или отсутствием предпочтительных центров зародышеобразования в наночастицах, которые снижают затраты свободной энергии на разделение фаз по сравнению с объемными системами.

Таким образом, мы надеемся установить, описать и сравнить специфические закономерности структурообразования в вышеперечисленных биметаллических наночастицах.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выступали биметаллические наночастицы $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$, содержащие $N = 200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. При этом детально процесс кристаллизации был изучен для размеров 400 и 800 атомов. Рассматривались следующие процентные соотношения компонентов в составе биметаллических наночастиц: $0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0$. Компьютерный эксперимент проводился методом молекулярной динамики (МД), с использованием авторского программного обеспечения ClusterEvolution [11]. Исследуемые биметаллические наночастицы нагревались до температуры, на 50 К выше температуры плавления более тугоплавкого металла в системе (с учетом размерной зависимости [12-14]), а затем охлаждались до $0,1$ К со скоростью $0,6$ К/пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Для моделирования межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал сильной связи [15]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [16]. Температура кристаллизации определялась по скачку на калорических зависимостях потенциальной части удельной внутренней энергии. Кроме того, с целью более точного определения температуры кристаллизации с помощью программы OVITO [17] дополнительно проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиэдрических шаблонов.

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 в качестве примера представлены конечные конфигурации (в сечении) биметаллических наночастиц $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$, содержащие $N = 400, 800$. Для биметаллических наночастиц $Au-Ag$ с увеличением содержания атомов золота, они более активно замещают атомы серебра на поверхности. С увеличением размера системы преобладание ГПУ фазы сменяется преобладанием ГЦК фазы. При этом при $N = 800$ и составах

25–75 и 75–25 наблюдается фазовая сегрегация, т.е. формируются зоны, в которых идентифицируются атомы одной фазы.

Для биметаллических наночастиц $Ti-V$ характерна поверхностная сегрегация атомов титана даже при уменьшении их содержания в наночастице. Атомы титана формируют некристаллические фазы, включая ИК, в то время как атомы ванадия в основном формируют ГПУ структуру.

Как и для биметаллических наночастиц $Au-Ag$ в системе $Ti-Al$ наблюдается, но более ярко выражено, фазовая сегрегация ГЦК и ГПУ фаз. Вместе с тем атомы алюминия склонны к поверхностной сегрегации. При доминирующей доле атомов алюминия, атомы титана формируют отдельные области/включения внутри наночастицы, без формирования замкнутых оболочек.

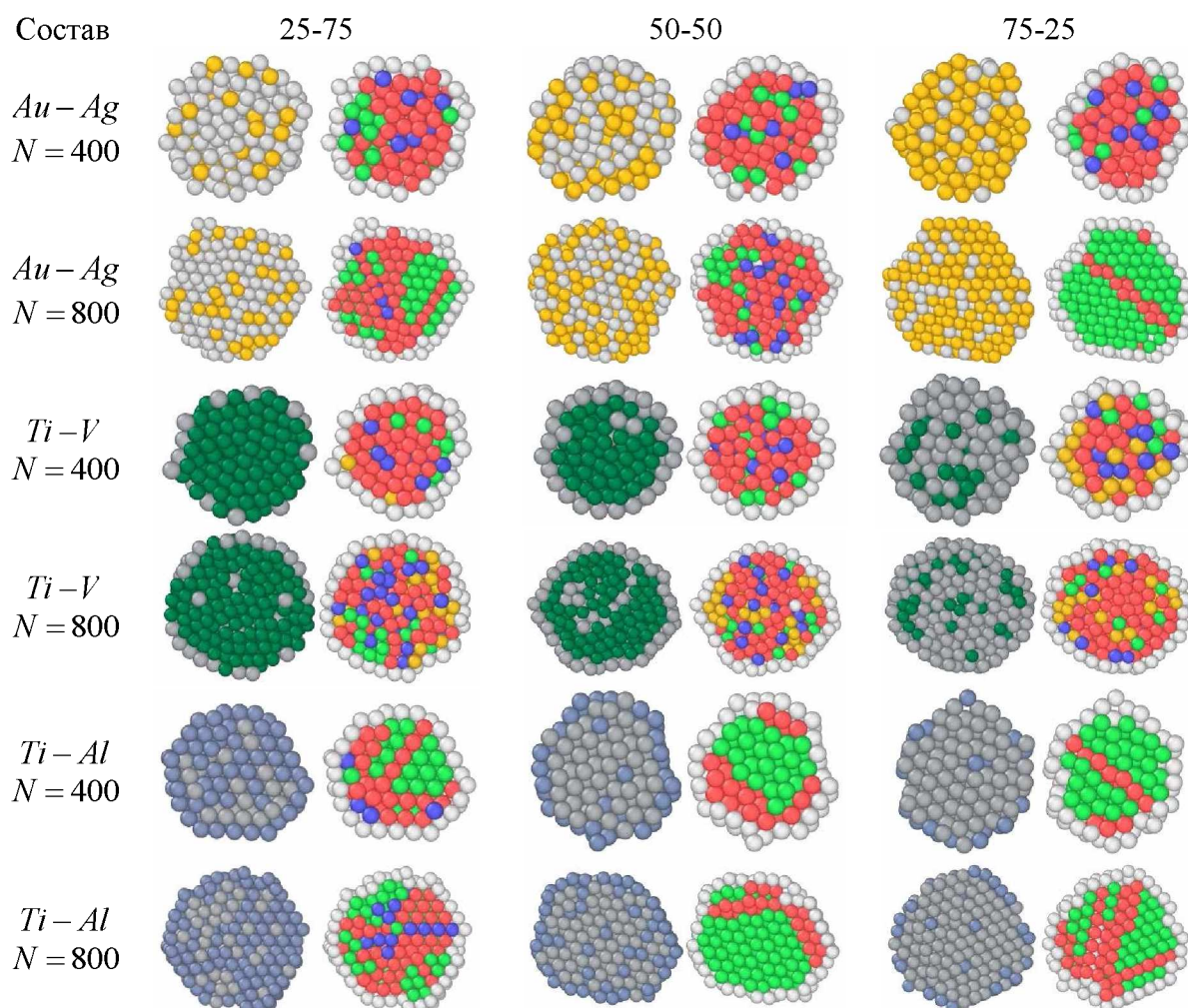


Рис. 1. Биметаллические наночастицы $Au-Ag$ (желтые атомы – золото, серые – серебро), $Ti-V$ (темно-серые атомы – титан, темно-зеленые – ванадий) и $Ti-Al$ (темно-серые атомы – титан, серо-голубые – алюминий), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу фаз (зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные).

Для оценки стабильности биметаллических наночастиц различного размера и состава можно находить энергию смешения E_{mix} [18]

$$E_{mix} = E_{tot} - xE_A - (1-x)E_B, \quad (1)$$

где E_{tot} – полная энергия биметаллической наночастицы A_xB_{1-x} , E_A, E_B – полные энергии соответствующих элементов (все в расчете на атом). На рис. 2-4 представлены графики зависимости энергии смешения E_{mix} от состава биметаллических наночастиц $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$.

Исходя из данных рис. 2 видно, что с увеличением размера наночастиц энергия смешения увеличивается, и вогнутость её графика существенно уменьшается. Асимметрия графика для системы $Au-Ag$ при размере $N=800$ может говорить об особенностях структурных превращений, присущих данному размерному диапазону. Однако при этом из рассмотренных биметаллических наносистем $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$ система $Au-Ag$ (за исключением отмеченного выше) демонстрирует наиболее высокую симметрию графиков. Такая особенность может являться следствием того, что золото и серебро принадлежат одной подгруппе элементов и при минимальном размерном несоответствии образуют непрерывную серию кубических твёрдых растворов. Кроме того, с увеличением размера наночастиц кривые все ближе расположены друг к другу, что может быть также критерием перехода от свойств наночастиц к свойствам, присущим массивной фазе.

Система $Ti-Al$ (см. рис. 3) изначально демонстрирует асимметрию концентрационных зависимостей энергии смешения. По-видимому, биметаллические системы с концентрацией 75% Al и 25% Ti в данном размерном интервале обладают практически равной энергией смешения, т.е. одинаковой степенью стабильности.

Для биметаллической системы $Ti-V$ уже для системы с $N=400$ наблюдается переход величины энергии смешения в положительную область (см. рис. 4 при 75% Ti) и с увеличением размера системы все больше рассматриваемых составов соответствуют именно положительному значению E_{mix} . Это может говорить о нестабильности системы $Ti-V$, и при определенных условиях охлаждения система может быть подвержена распаду. Косвенным подтверждением такого поведения могут служить результаты расчетов концентрационных зависимостей энтальпии смешения для титансодержащих сплавов (для ГПУ и ОЦК фаз), а именно особенности поведения данной зависимости для системы $Ti-V$ [19]: энтальпия смешения ОЦК фазы не имеет локального минимума (в диапазоне концентраций $V \in [25, 75]$ ат.% практически не меняется); энтальпия смешения ГПУ фазы имеет слабо нелинейный характер. Кроме того, в работе [20] отмечается динамическая нестабильность

титанобогащенных наносплавов $Ti-V$ именно на основе анализа концентрационных зависимостей энтальпии смешения. Причем данный эффект наблюдается именно при низких температурах и подтверждается также данными работ [21, 22].

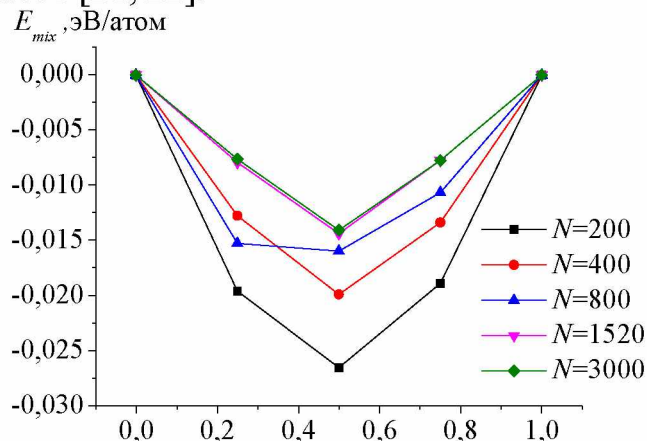


Рис. 2. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава биметаллических наночастиц $Au-Ag$ (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

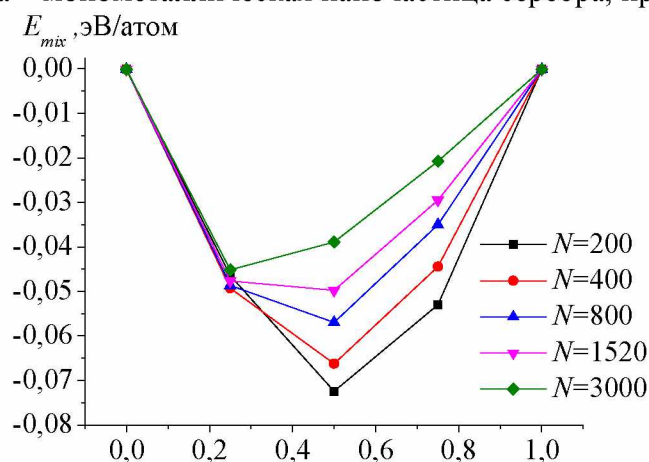


Рис. 3. То же для $Ti-Al$ (левая точка – монометаллическая наночастица алюминия, правая – титана).

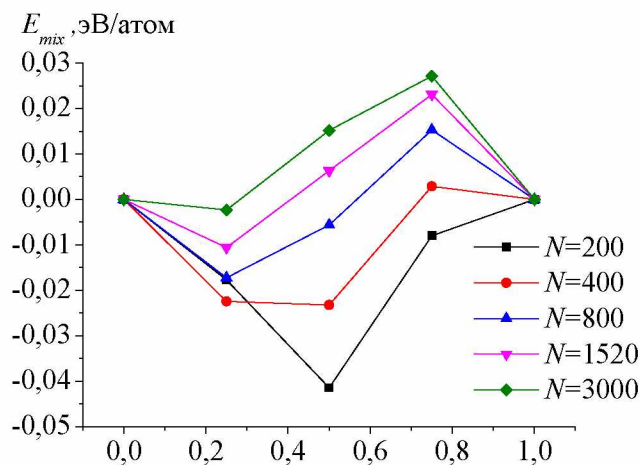


Рис. 4. То же для $Ti-V$ (левая точка – монометаллическая наночастица ванадия, правая – титана).

Одним из важных параметров, определяющих, как и возможные технологические применения, так и закономерности структурных превращений в биметаллических наночастицах, является температура кристаллизации. На рис. 5-7 представлены зависимости температуры кристаллизации T_c от состава биметаллических наночастиц $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$. Нами были рассмотрены близкие размеры $N = 400, 800$. В данном случае нас в меньшей степени интересовала размерная зависимость температуры кристаллизации [13, 23, 24], т.к. эта зависимость гораздо более слабо выражена, чем размерная зависимость температуры плавления. Хотя ее величина может оказывать влияние на процессы структурообразования, изучение влияния состава биметаллических наночастиц на процессы структурообразования и температуру кристаллизации представляет гораздо больший интерес [25].

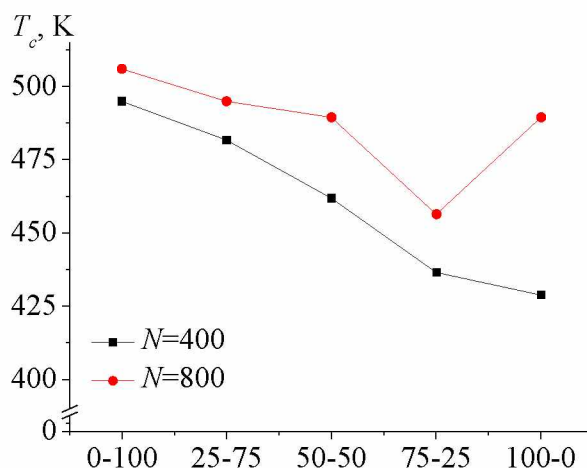


Рис. 5. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава биметаллических наночастиц $Au-Ag$ (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

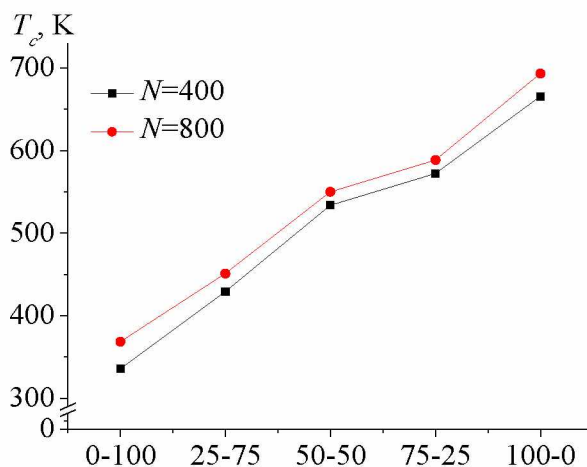


Рис. 6. То же для $Ti-Al$ (левая точка – монометаллическая наночастица алюминия, правая – титана).

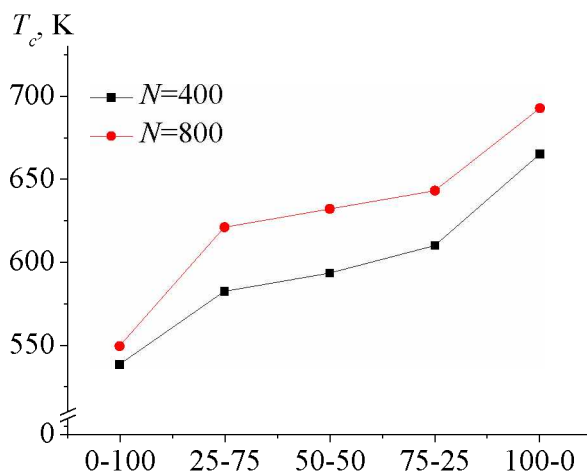


Рис. 7. То же для $Ti-V$ (левая точка – монометаллическая наночастица ванадия, правая – титана).

На примере биметаллической наносистемы $Ag-Au$ (см. рис. 5) можно увидеть две типичные концентрационные зависимости температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость. Кроме того, только у биметаллической наносистемы $Ag-Au$ $T_c(Au) \sim T_c(Ag)$ для рассматриваемого диапазона размеров. Важно отметить, что при легировании вторым компонентом остальные полученные зависимости (см. рис. 6, 7) для температуры кристаллизации остаются монотонными, т.е., например, не удастся для данных биметаллических наночастиц получить составы с более высокой температурой кристаллизации по сравнению с температурами кристаллизации компонентов. Также отметим, что температурный интервал $\Delta T = T_c(N=800) - T_c(N=400)$ для всех рассмотренных биметаллических наносистем составляет не более 40 К.

4. Заключение

В серии молекулярно-динамических экспериментов на примере биметаллических наносистем $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$ проанализированы концентрационные зависимости энергии смешения на основе энергий конечных конфигураций с наименьшей энергией по составу, полученных при кристаллизации. Вид концентрационных зависимостей энергии смешения позволяет прогнозировать составы и размеры биметаллических наночастиц, которые могут проявлять нестабильность. В частности, нестабильность характерна для биметаллических наночастиц $Ti-V$ с высоким содержанием титана, что подтверждается данными для макроскопических сплавов [19-21]. Кроме того, для биметаллических наносистем с размерным несоответствием компонентов характерна асимметричность отдельных концентрационных зависимостей энергии

смещения, что свидетельствуют о специфических структурных превращениях, характерных именно для данного состава и размера. В частности одним из маркеров такого поведения может быть структурная сегрегация, активно проявляющаяся при малых концентрациях более легкоплавкого компонента. Кроме того, для размеров $N=400,800$ нами были получены концентрационные зависимости температуры кристаллизации. Показано, что для исследованных нами биметаллических наносистем характерны два типа концентрационных зависимостей температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость. Преобладает монотонная зависимость температуры кристаллизации от состава.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-37-70007 и № 20-33-90192.

Библиографический список:

1. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
2. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244. DOI: 10.31857/S0367676521090246.
3. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур *Co* (ядро)/ *Au* (оболочка) и *Au* (ядро)/ *Co* (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520.
4. **Samsonov, V.M.** Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, M.V. Samsonov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – V. 120. – I. 6. – P. 578-583. DOI: 10.1134/S0031918X19060115.
5. **Cui, M.** Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects / M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 41990. – 10 p. DOI: 10.1038/srep41990.
6. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1207-1217. DOI: 10.1007/s10973-018-7245-4.
7. **Piccolo, L.** Understanding and controlling the structure and segregation behaviour of *AuRh* nanocatalysts / L. Piccolo, Z.Y. Li, I. Demiroglu et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 35226. – 8 p. DOI: 10.1038/srep35226.
8. **Christensen, A.** Size dependence of phase separation in small bimetallic clusters / A. Christensen, P. Stoltze, J.K. Nørskov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – V. 7. – № 6. – P. 1047-1057. DOI: 10.1088/0953-8984/7/6/008.
9. **Ferrando, R.** Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
10. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev // In: *Superplasticity. 60 years after Pearson: proceedings of the conference organized on behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), 7-8 December 1994*; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.
11. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование

и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.

12. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.

13. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

14. **Богданов, С.С.** Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422.

15. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

16. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.

17. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

18. **Dean, J.** Rapid prediction of bimetallic mixing behavior at the nanoscale / J. Dean, M.J. Cowan, J. Estes, M. Ramadan, G. Mpourmpakis // ACS Nano. – 2020. – V. 14. – I. 7. – P. 8171-8180. DOI: 10.1021/acsnano.0c01586.

19. **Uesugi, T.** Enthalpies of solution in $Ti-X$ ($X=Mo, Nb, V$ and W) alloys from first-principles calculations / T. Uesugi, S. Miyamae, K. Higashi // Materials Transactions. – 2013. – V. 54. – № 4. – P. 484-492. DOI: 10.2320/matertrans.MC201209.

20. **Skripnyak, N.V.** Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc $Ti-V$ system / N.V. Skripnyak, A.V. Ponomareva, M.P. Belov et al. // Acta Materialia. – 2000. – V. 188. – P. 145-154. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.01.056.

21. **Souvatzis, P.** Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory / P. Souvatzis, O. Eriksson, M.I. Katsnelson, S.P. Rudin // Physical Review Letters. – 2008. – V. 100. – I. 9. – Art. № 095901. – 4 p. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.095901.

22. **Skripnyak, N.V.** Ab initio calculations of elastic properties of alloys with mechanical instability: application to bcc $Ti-V$ alloys / N.V. Skripnyak, A.V. Ponomareva, M.P. Belov, I.A. Abrikosov // Materials & Design. – 2018. – V. 140. – P. 357-365. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.071.

23. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 12. – С. 65-69. DOI: 10.1134/S0207352818120168.

24. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.

25. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323.

References:

1. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
2. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Factors of the stability/instability of bimetallic core-shell nanostructure, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2021, vol. 85, issue 9, pp. 950-954. DOI: 10.3103/S1062873821090240.
3. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu. et al. To the problem of stability/instability of bimetallic

- structures Co (core)/ Au (shell) and Au (core)/ Co (shell): atomistic simulation, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520. (In Russian).
4. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Samsonov M.V. Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: thermodynamic and atomistic simulations, *Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, issue 6, pp. 578-583. DOI: 10.1134/S0031918X19060115.
5. Cui M., Lu H., Jiang H., Cao Z., Meng X. Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. no 41990, 10 p. DOI: 10.1038/srep41990.
6. Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 133, issue 2, pp. 1207-1217. DOI: 10.1007/s10973-018-7245-4.
7. Piccolo L., Li Z.Y., Demiroglu I. et al. Understanding and controlling the structure and segregation behaviour of AuRh nanocatalysts, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 35226, 8 p. DOI: 10.1038/srep35226.
8. Christensen A., Stoltze P., Nørskov J.K. Size dependence of phase separation in small bimetallic clusters, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1995, vol. 7, no. 6, pp. 1047-1057. DOI: 10.1088/0953-8984/7/6/008.
9. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, issue 3, pp. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
10. Perevezentsev V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics, *Superplasticity. 60 years after Pearson: proceedings of the conference organized on behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST)*, 7-8 December 1994, ed. by N. Ridley. London, CRC Press, 1995, pp. 51-59.
11. Myasnichenko V.S. *Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution)*. Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
12. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Kulpin D.A. On the dependence of the melting temperature of nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2008, vol. 72, issue 10, pp. 1371-1373. DOI: 10.3103/S1062873808100183.
13. Sdobnyakov N.Yu., Repchak S.V., Samsonov V.M. et al. Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, issue 3, pp. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.
14. Bogdanov S.S., Myasnichenko V.S., Kolosov A.Yu. et al. The features of the crystallization process in bimetallic nanostructures under external pressure, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 422-430. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.422. (In Russian).
15. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
16. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
17. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
18. Dean J., Cowan M.J., Estes J., Ramadan M. Mpourmpakis G. Rapid prediction of bimetallic mixing behavior at the nanoscale, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, issue 7, pp. 8171-8180. DOI: 10.1021/acsnano.0c01586.
19. Uesugi T., Miyamae S., Higashi K. Enthalpies of solution in Ti–X (X = Mo, Nb, V and W) alloys from first-principles calculations, *Materials Transactions*, 2013, vol. 54, no. 4, pp. 484-492. DOI: 10.2320/matertrans.MC201209.
20. Skripnyak N.V., Ponomareva A.V., Belov M.P. et al. Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc Ti–V system, *Acta Materialia*, 2000, vol. 188, pp. 145-154. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.01.056.
21. Souvatzis P., Eriksson O., Katsnelson M.I., Rudin S.P. Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory, *Physical Review Letters*, 2008, vol. 100, issue 9, art. no. 095901, 4 p. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.095901.
22. Skripnyak N.V., Ponomareva A.V., Belov M.P., Abrikosov I.A. Ab initio calculations of elastic properties of alloys with mechanical instability: application to bcc Ti–V alloys, *Materials & Design*, 2018, vol. 140, pp. 357-365. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.071.
23. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size

dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.

24. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S00036029513020110.

25. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Modeling of processes of structure formation in bimetallic nanoalloys of different composition, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323. (In Russian).

Original paper

REGULARITIES OF STRUCTURE FORMATION IN BIMETALLIC NANOPARTICLES WITH DIFFERENT CRYSTALLIZATION TEMPERATURES

V.S. Myasnichenko, P.M. Ershov, K.G. Savina, A.D. Veselov, S.S. Bogdanov, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568

Abstract: In this work, of the structure formation was investigated using $Au-Ag, Ti-Al, Ti-V$ bimetallic nanoparticles as the patterns. These bimetallic nanoparticles have different atomic size mismatches and different crystallization temperatures. A series of molecular dynamics experiments was carried out. Based on their results, the final configurations with the lowest energy were analyzed and the concentration dependences of the mixing energy were obtained. An analysis of the concentration dependences of the mixing energy makes it possible to predict the compositions and sizes of bimetallic nanoparticles, which can exhibit instability, such as for $Ti-V$ bimetallic nanoparticles. The asymmetry of individual concentration dependences of the mixing energy is evidence of specific structural transformations characteristic for the given composition and size. It has been established that structural segregation is characteristic for $Au-Ag, Ti-Al$ bimetallic nanoparticles and it is actively manifested at low concentrations of a more low-melting component. The competing phases in this case are fcc and hcp phases. In addition, for the average sizes considered in the article, the dependence of the crystallization temperature on the composition of bimetallic nanoparticles was investigated.

Keywords: *molecular dynamics method, tight-binding potential, bimetallic nanoparticles, structure formation, crystallization temperature, mixing energy, stability.*

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ершов Павел Михайлович – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Веселов Алексей Дмитриевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Богданов Сергей Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher, General Physics Department, Tver State University

Pavel M. Eshov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Ksenia G. Savina – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Alexei D. Veselov – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Sergei S. Bogdanov – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Nikolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 27.09.2021; после рецензирования/revised: 14.10.2021; принята/accepted 19.10.2021.